Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Synthese und Konstitution des inaktiven δ-Coniceïns

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Königl. Universität zu Breslau

eingereicht

und mit Genehmigung derselben veröffentlicht

von

Hans Kaim

aus Breslau

am Sonnabend, den 22. Februar 1908, mittags 1 Uhr

in der Aula Leopoldina

Vortrag:

Die Spannungs- und Stabilitätsverhältnisse cyclischer Verbindungen

und

Promotion.

ACAD. LEOP. BAT. BIBL.

Breslau 1908.

Druck von Th. Schatzky G. m. b. H., Breslau, Neue Graupenstrasse 5.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät
der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. Ladenburg.

Rigorosum bestanden am 22. Januar 1908.

Meinem Vater
und dem Andenken meiner Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer-Semester 1906 bis Winter-Semester 1907 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem Direktor dieses Instituts

Herrn Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg**

für sein Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich

Herrn Privatdozent Dr. **Löffler**

verpflichtet, von dem die Anregung zur vorliegenden Arbeit ausging.

Die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und das ausserordentliche Interesse, welches er mir entgegenbrachte, werden mir immer in dankbarer Erinnerung bleiben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0112

Ferner gestatte ich mir, den Herren

Prof. Dr. **C. Hintze,**

Prof. Dr. **Lummer**

und

Prof. Dr. **Herz**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich auch Herrn

Dr. **Baumann**

herzlich für die wertvolle Förderung meiner Studien und sein unausgesetztes Wohlwollen.

Die von A. von Baeyer aufgestellte Spannungstheorie und das auf Grund dieser Theorie von ihm selbst geschaffene Material hat den Forschern nach ihm die Anregung gegeben, Untersuchungen über die Stabilität cyclischer Verbindungen anzustellen. Während von Baeyer seine Betrachtungen nur auf die Kohlenstoffringe erstreckte, dehnte zuerst Wislicenus[1]) seine Forschungen auch auf heterocyclische Ringsysteme aus. Und die neueren Forscher haben gezeigt, in wie weit auch diese Systeme der Baeyer'schen Theorie folgen und welche anderen Verhältnisse für die Stabilität cyclischer Verbindungen massgebend sind.

Die theoretische Grundlage für alle diese Betrachtungen bot, wie schon gesagt wurde, die Spannungstheorie.[2]) Indem Baeyer die Le Bel-van t'Hoff'sche Hypothese seinen Ausführungen zu Grunde legte, dass nämlich die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in den Richtungen wirken, welche den Mittelpunkt eines Tetraëders mit seinen Ecken verbinden, d. h. unter einem Winkel von $109^0\,28'$ zur Wirkung kommen, fügte er dieser Hypothese noch den Satz hinzu: „Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Infolge dieser bei der Ablenkung entstehenden Spannung werden die Ringe sich daher um so schwieriger bilden, je mehr die Lage der Ringglieder von der auf

---

[1]) Über die räumliche Anordnung der Atome, S. 67.

[2]) Ber. 18, 2277.

Grund der Tetraëder-Anschauung gegebenen Lage abweicht, die Ringbildung wird um so leichter vor sich gehen, je mehr die Ringglieder sich der normalen Lage nähern.

Theoretisch kann man ein Mass für die Stabilität der Ringe erhalten, wenn man die Ablenkung bestimmt, die die Kohlenstoffvalenzen erfahren müssen, um gradlinig auf einander zu wirken. Allgemein ist der Ablenkungswinkel bei Ringsystemen:

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(109^0\ 28' - \frac{2(n-2)}{n}\ 90^0\right),$$

wo n die Anzahl der ringbildenden Atome ist.

Schon Baeyer hat den Ablenkungswinkel für die damals bekannten cyclischen Polymethylenverbindungen bestimmt, und die folgende Tabelle gibt den Winkel für die bisher experimentell gefundenen cyclischen Polymethylene an, wobei das Aethylen als ein zweigliedriges Ringsystem aufgefasst wird:

Aethylen . . .	$54^0\ 44'$
Trimethylen . .	$24^0\ 44'$
Tetramethylen .	$9^0\ 44'$
Pentamethylen .	$0^0\ 44'$
Hexamethylen .	$-5^0\ 16'$
Heptamethylen .	$-9^0\ 33'$
Octomethylen .	$-12^0\ 51'$
Nonamethylen .	$-15^0\ 16'$

Diese Tabelle zeigt, dass am wenigsten von der normalen Lage die Ringkohlenstoffatome beim Pentamethylen- und Hexamethylenring abweichen, und wenn die Baeyersche Theorie richtig ist, so müssen wir die grösste Stabilität bei diesen beiden Ringen finden, die Beständigkeit der übrigen Ringe muss abnehmen, je grösser der Ablenkungswinkel wird, und die Existenz von Systemen mit noch höherer Gliederzahl wird durch die Theorie überhaupt als durchaus unwahrscheinlich hingestellt.

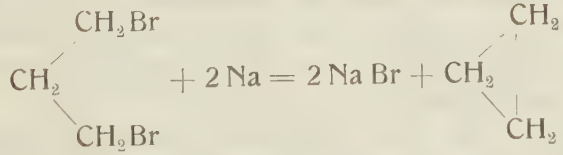
Für die experimentelle Untersuchung der Übereinstimmung mit der Theorie müssen zwei Wege dienen:

1. Die Bestimmung der Beständigkeit der Ringe gegenüber den Reagentien, die eine Aufspaltung des cyclischen Systems bezwecken.
2. Die Bestimmung, wie schwer resp. wie leicht sich eine offene Kette zu einem Ringe schliesst.

Bei den Polymethylenringen, deren Stabilitätsverhältnisse zuerst näher betrachtet werden, wird zunächst gezeigt, wie die entwickelte theoretische Anschauung von den Tatsachen bestätigt wird. Doch sind auch viele Fälle von Reaktionen bekannt, die mit den Sätzen der Baeyerschen Spannungstheorie nicht in Einklang zu bringen sind und mit Hilfe der Theorie nicht erklärt werden können.

Wie die obige Tabelle zeigt, ist bei dem zweigliedrigen Aethylenring der Ablenkungswinkel am grössten gefunden und das auf Grund dieser Tatsache wahrscheinliche hohe Bestreben dieses einfachsten der cyclischen Polymethylene, unter Bildung von Additionsverbindungen sich zu öffnen, ist auch experimentell bestätigt worden, indem Brom, Chlor, Jod, Brom- und Jodwasserstoffsäure, all' diese Reagentien eine Lösung der doppelten Bindung, d. h. eine Ausspaltung des zweigliedrigen Ringes hervorbringen.

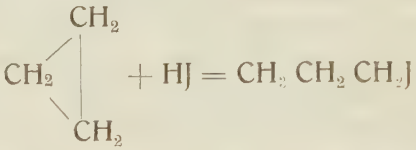
Das Trimethylen wurde von Freund[1]) entdeckt und zuerst dargestellt, indem er Natrium auf Trimethylendibromid einwirken liess:



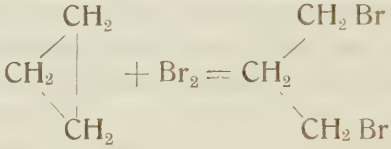
Beim Trimethylenring ist der Ablenkungswinkel kleiner als beim Aethylen und auch experimentell wurde gefunden, dass die Aufspaltung des Ringes, wenngleich äusserst leicht, so doch schwieriger als beim Aethylen

[1]) Monatsh. für Chemie 3, 626.

stattfand. Der Ring wird durch Brom- und Jodwasserstoffsäure leicht gesprengt und das Trimethylen in Propanderivate übergeführt. Aber durch Permanganat wird das Trimethylen im Gegensatz zum Aethylen in der Kälte nicht angegriffen und auch Brom ruft viel langsamer eine Aufspaltung des Ringes hervor, als dies beim Aethylen der Fall ist. Bei Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht Propyljodid:



Bei der Einwirkung von Brom entsteht Trimethylendibromid:



Reaktionen, die das Trimethylen scharf von dem ihm isomeren Propylen $CH_3 - CH = CH_2$ unterscheiden, aus dem bei obigen Reaktionen Isopropyljodid $CH_3 \; CHJ - CH_3$ und Propylendibromid $CH_3 - CHBr - CH_2\,Br$ entstehen.

Was die Leichtigkeit betrifft, mit der sich der Trimethylenring bildet, so entstand in Übereinstimmung mit der Theorie der Dreiring bei der Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Aethylendibromid in bedeutend schlechterer Ausbeute als die andern cyclischen Polymethylenverbindungen bei den entsprechenden Darstellungsmethoden.

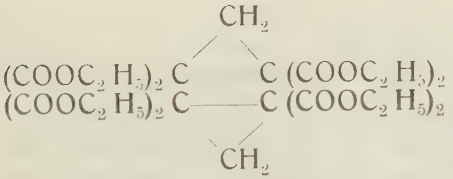
Doch sind auch eine ganze Reihe von Fällen beobachtet worden, wo ein Trimethylenring entstand, während die Bildung einer andern cyclischen Verbindung auf Grund der Baeyerschen Theorie zu erwarten gewesen wäre. So entsteht bei der Einwirkung von Zink auf Trimethylendibromid nur das Trimethylen, während der Hexamethylenring, wie der Theorie nach leicht zu erwarten gewesen wäre, nicht gebildet wird.

Einen ähnlichen Fall zeigte Perkin.[1]) Er liess nämlich Brompropantetracarbonsäureester auf das Dinatriumsalz des Propantetracarbonsäureesters einwirken. Hierbei entstand nicht Hexamethylenoctocarbonsäureester, also kein sechsgliedriger Ring, wie als sicher angenommen werden müsste, sondern ein Dreiring, der Trimethylentetracarbonsäureester. Die Reaktion geht also nicht in dieser Form vor sich:

$$(COOC_2H_5)_2C\cdot\cdot CH_2 - C(COOC_2H_5)_2$$
$$\begin{array}{cc} | & | \\ Br & Br \\ Na & Na \\ | & | \end{array} \quad +$$
$$(COOC_2H_5)_2C - CH_2 - C(COOC_2H_5)_2$$
$$=$$
$$(COOC_2H_5)_2C - CH_2 - C(COOC_2H_5)_2$$
$$\begin{array}{cc} | & | \end{array}$$
$$(COOC_2H_5)_2C - CH_2 - C(COOC_2H_5)_2$$

sondern die beiden Körper reagieren nach der Gleichung:

$$(COOC_2H_5)_2CBr - CH_2 - CBr(COOC_2H_5)_2 +$$
$$(COOC_2H_5)_2CNa \quad CH_2 \cdot\cdot CNa(COOC_2H_5)_2$$
$$=$$
$$\begin{array}{l} (COOC_2H_5)_2C \quad CH_2 - C(COOC_2H_5)_2 \\ (COOC_2H_5)_2C \quad CH_2 \cdot\cdot C(COOC_2H_5)_2 \\ \quad\quad | \qquad\quad | \end{array} \quad -$$

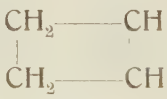


Perkin sagt, dass die Elimination der Natriumbromide augenscheinlich zur Bildung von zwei ungesättigten Moleculen führt, aus denen, anstatt sich auf dem gewöhnlichen Wege zu Hexamethylenderivaten zu

[1]) Trans. 87, 358.

verbinden, durch intramoleculare Absättigung Trimethylenderivate entstehen.

Von den cyclischen Polymethylenverbindungen, welche einen Ring von vier Kohlenstoffatomen als Ringglieder besitzen, konnte bis in die neueste Zeit die Grundsubstanz, das Tetramethylen, nicht frei dargestellt werden. Es schien nicht beständig zu sein; doch stand diese Instabilität des Vierringes wohl nur in geringer Beziehung zu der in diesem Ringe bestehenden Spannung, da ja viele Derivate des Tetramethylens, so als einfachstes, das Methylderivat, lange bekannt waren. Andererseits waren die Schwierigkeiten bei den Versuchen, das reine Cyclobutan darzustellen, doch in dem durch den noch grossen Spannungswinkel bedingten leichten Zerfall des Vierringes begründet. Das Tetramethylen war nämlich bei der hohen Temperatur, bei der bis in die letzte Zeit die Versuche, es rein darzustellen, vorgenommen wurden, unbeständig. Erst in neuester Zeit haben Willstätter und Bruce,[1]) die diese Ursachen erkannten, ihre Untersuchungen bei weit niedrigerer Temperatur angestellt und das Cyclobutan rein erhalten. Sie gingen von dem schon bekannten Cyclobuten

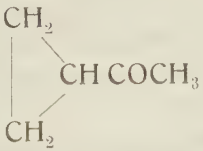


aus, das nach den Angaben von Willstätter und Schmädel[2]) aus Aminocyclobutan bei der Destillation des quaternären Ammoniumhydroxyds entsteht. Während man vermittels der Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens mit Nickel, welche bei 180° 200° ausgeführt wird, aus Cyclobuten Butan erhält, entstand nach der gleichen Methode bei niedrigerer Temperatur von 100°

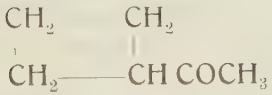
[1]) Ber. 40, 3979.
[2]) Ber. 38, 1992.

reines Cyclobutan. Auf diese Weise haben Willstätter und Bruce das Tetramethylen gewonnen.

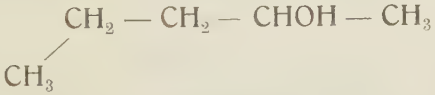
Was die Stabilität des Ringes betrifft, so erweist sich dieser Ring beständiger als der Trimethylenring. Ein deutlicher Unterschied in den Stabilitätsverhältnissen der beiden Ringe zeigt sich in dem verschiedenen Verhalten der entsprechenden Acetylderivate:[1])



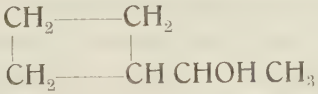
und



Aus der ersteren Verbindung entsteht bei Einwirkung von nascierendem Wasserstoff unter Sprengung des Ringes eine offene Verbindung:



Aus dem Tetramethylenderivat unter Erhaltung des Ringes der dazu gehörige sekundäre Alkohol:



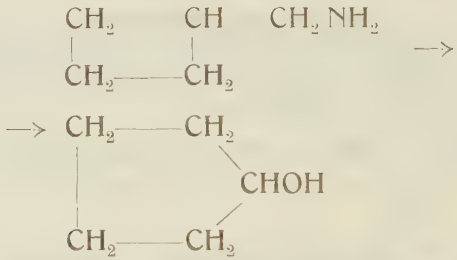
Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Vierring gegen Brom, Jod, Bromwasserstoffsäure beständig, Reagentien, durch die der Dreiring in eine offene Kette gespalten wird. Die relativ geringe Stabilität des Tetramethylenringes ergibt sich aus den Reaktionen, die einen Ringzerfall von Kohlenwasserstoffen der Cyclobutanreihe zeigen.

Beim Erhitzen von cyclobutanmonocarbonsaurem Calcium entsteht Aethylen.

[1]) Trans. 61, 37.

Durch Reduktion mit Nickel über 180° entsteht Butan.

Das Pentamethylen verlangt der Theorie nach die grösste Stabilität und im allgemeinen kann diese cyclische Verbindung auch als die beständigste aller cyclischen Polymethylene bezeichnet werden. Selbst kochende Jodwasserstoffsäure spaltet Pentamethylen nicht; Pentamethylenmonocarbonsäure wird durch langes Kochen mit Bromwasserstoffsäure ebenfalls nicht angegriffen. Auch die leichte Bildung von Cyclopentan und seinen Derivaten zeigt die grosse Stabilität. Den Übergang eines Vierringes in einen Fünfring zeigte Demjanow,[1]) indem er auf Cyclobutylamin salpetrige Säure einwirken liess, eine Reaktion, die neben normalem Produkt auch ein Cyclopentanderivat lieferte:

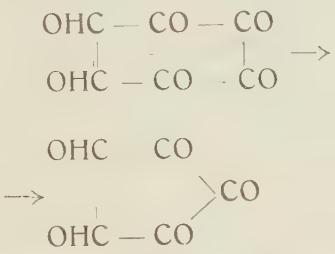


Aber auch der Spannungstheorie widersprechende Tatsachen sind experimentell gefunden worden; es sind dies hauptsächlich die Reaktionen, in denen ein Übergang eines Pentamethylenderivates in ein Hexamethylenderivat beobachtet worden ist.

Das Hexamethylen zeigt infolge seines kleinen Spannungswinkels ebenfalls grosse Stabilität. Und zwar widerspricht der Unterschied in der Beständigkeit der beiden Ringsysteme, der weit geringer ist, als nach den Ablenkungswerten zu erwarten wäre, der Theorie. Übergänge von Pentamethylen- in Hexamethylenderivate sind bekannt und auch umgekehrte Reaktionen, sodass man die Beständigkeit der beiden cyclischen Systeme als ziem-

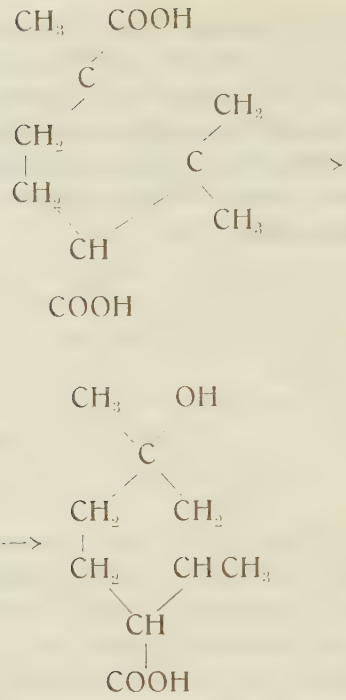
[1]) J. Russ. Phys.-Chem. Soc. 35, 26.

lich gleichwertig bezeichnen kann. So gehen zum Beispiel unter Zufuhr von Wärme die Kohlenwasserstoffe der Cyclohexanreihe oft in solche der Cyclopentanreihe über und wenn der Hexamethylenkern mit Sauerstoff beladen ist, findet die Umlagerung sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Rhodizonsäure lagert sich so bei der Oxydation in Krokonsäure um:

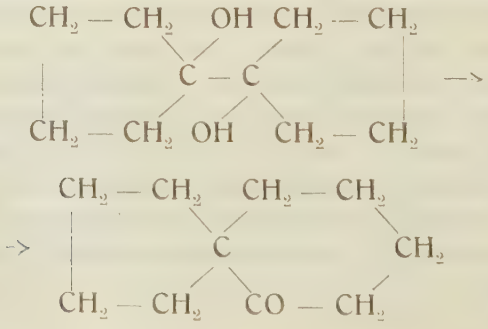


Die Arbeiten dieser Art,[1]) die kurz nach Aufstellung der Baeyerschen Spannungstheorie erschienen, zeigten, dass diese Umlagerungen sehr leicht eintreten, wenn ein Cyclohexanring mit negativen Atomen, wie Chlor und Sauerstoff, stark beladen ist. Und diese Arbeiten wurden als die erste Bestätigung für die auf Grund der Theorie vorausgesagte Stabilität des Cyclopentanringes angesehen; in Wirklichkeit zeigen sie aber besonders den wichtigen Einfluss der an der Ringbildung nicht direkt beteiligten Substituenten, der vielleicht für den Ringschluss von höherer Bedeutung ist, als die Spannungsverhältnisse, wie noch viele Beispiele im folgenden zeigen werden. Denn, wie schon erwähnt wurde, sind viele der Theorie widersprechende Umlagerungen im entgegengesetzten Sinne, d. h. von Cyclopentan- in Cyclohexanderivate experimentell gefunden worden. Perkin und Yates[2]) zeigen einen derartigen Übergang bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Kampfersäureanhydrid, wobei eine Hexahydro-2-methyl-4-oxymethyl-1-carbonsäure entsteht gemäss dieser Reaktion:

[1]) Ber. 20, 1267.
[2]) Trans. 79, 1373.

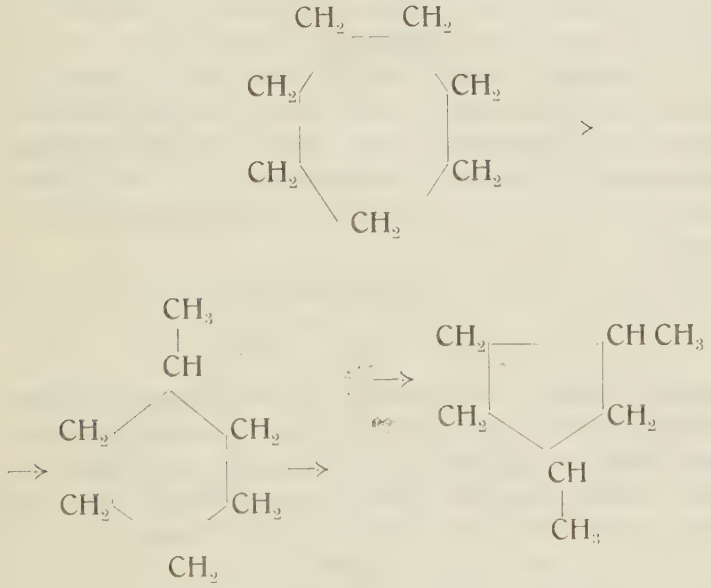


Einen anderen ähnlichen Fall fand Meister,[1]) indem er zeigte, dass das Pinakon des Ketopentans sich beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in einen Sechsring umwandelt nach folgender Reaktion:



[1]) Ber. 32, 2054.

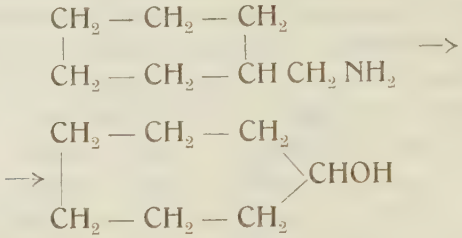
Beim Heptamethylen beträgt der Spannungswinkel —9° 44′ und eine gemäss der Theorie grössere Unbeständigkeit gegenüber dem Cyclohexanring ist auch experimentell beobachtet worden; denn Heptamethylen geht schon bei Behandlung mit Jodwasserstoff in Methylhexamethylen über. So gelang es Markownikow,[1]) sogar einen Heptamethylenring in einen Ring mit fünf Kohlenstoffatomen als Ringglieder umzuwandeln durch Erhitzen von Jodheptamethylen mit Jodwasserstoffsäure auf 250°, wobei die Reaktion in zwei Stadien verläuft und derart, dass erst das Hexa-, dann das Pentamethylenderivat entsteht:



Aber auch hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Hexamethylen, indem auch hier Umlagerungen von sechs- in siebengliedrige Ringsysteme experimentell festgestellt wurden. Die Einwirkung von Silbernitrit auf

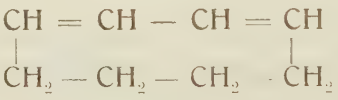
[1]) Ber. 30, 1214.

salzsaures Cyclohexylmethylamin zeigt eine derartige Umlagerung, die von Demjanow[1]) beobachtet wurde, wobei Suberylalkohol entsteht:

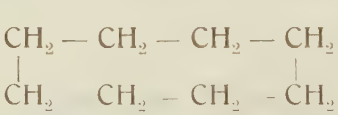


Carbocyclische Systeme mit noch höherer Gliedzahl darzustellen, ist in der neuesten Zeit gelungen. So wurde von Willstätter und Veragouth[2]) das Cyclooctan, von Zelinsky[3]) sogar das Cyclononan dargestellt.

Zu einigen Derivaten des Cyclooctans gelangten die ersteren beiden Forscher beim Abbau des Granatbaumalkaloids Pseudopelletierin, unter denen hauptsächlich das Cyclooctadiën besonderes Interesse erregte. Aus diesem ungesättigten achtgliedrigen Ring, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt, gelang es vermittels der Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens, die schon bei der Darstellung des freien Tetramethylens, wie oben erwähnt, zu so gutem Resultat geführt hatte, auch hier das Cyclooctan



rein zu erhalten. Dass in der Tat dieser Verbindung ein Ring mit acht Kohlenstoffatomen als Ringglieder zukommt

[1]) Journ. russ. phys. chem. Soc. 36, 166.
[2]) Ber. 40, 957.
[3]) Ber. 40, 3277.

beweist die Tatsache, dass durch Oxydation mit Salpetersäure Korksäure gebildet wird. Genaueres über die Stabilitätsverhältnisse dieses Ringsystems kann noch nicht gesagt werden, da die Untersuchungen hierüber noch im Gange sind; jedenfalls behauptet Willstätter, dass die Beständigkeit des Ringes eine nicht geringe sei.

Und wenn sich dadurch auch hier schon ein Gegensatz zur Theorie gezeigt hat, so ist das in erhöhtem Masse bei dem von Zelinski erhaltenen Cyclononan der Fall. Durch trockene Destillation von Sebacinsäure $COOH\,(CH_2)_8\,COOH$ erhielt dieser Forscher das Cyclononanon, aus dem er durch Reduktion mit Natrium das Cyclononan rein darstellte. Die Schwierigkeit der Ausführung dieser Synthese gestattete nicht, den Körper in grösseren Mengen zu erhalten und genauere Untersuchungen vorläufig anzustellen. Jedenfalls war das Ringsystem gegen Permanganat beständig und konnte durch Brom nicht aufgespalten werden; es zeigte also eine ziemlich grosse Stabilität.

Und wenn man auf Grund des bisher zusammengestellten Materials einen Schluss zieht, in wie weit die Baeyersche Spannungstheorie von den experimentell gefundenen Tatsachen bestätigt resp. widerlegt wird, so kommt man zu dem Ergebnis, dass diese Theorie nicht als ein Gesetz aufgefasst werden darf, sondern dass sie nur ein Bild gibt von den räumlichen Verhältnissen, die für die Bildung und die Stabilität der cyclischen Verbindungen von Wichtigkeit sind. Dass aber noch andere Faktoren, besonders chemischer Natur, von vielleicht noch höherer Bedeutung dabei sind, als die Stabilitätsverhältnisse, drückt diese Theorie nicht aus.

Die Baeyersche Spannungstheorie hat fruchtbar auf die Forschungen über die Stabilität cyclischer Verbindungen gewirkt, aber zugleich haben diese Forschungen der Spannungstheorie deutlich widersprechende Tatsachen zu Tage gefördert.

Perkin j.[1]) sagt in bezug auf diese Verhältnisse bei den cyclischen Polymethylenverbindungen, „dass die Spannungstheorie genauer ist und der Wahrheit näher kommt in bezug auf die positiven Spannungswinkel, so beim Aethylen, Tri-, Tetra- und Pentamethylen, als in bezug auf die Beständigkeit von Kohlenstoffringen, für welche ein negativer Spannungswinkel in Frage kommt, wie dies beim Hexamethylen etc. der Fall ist."

Aber es ist eben nicht der von Baeyer aufgestellte Spannungsbegriff allein, der Einfluss auf die Stabilität cyclischer Systeme hat, sondern es sind hauptsächlich drei für diese Verhältnisse wichtige Punkte zu beachten, die sich auf Grund der experimentellen Forschung ergeben haben. Diese sind:

1. Die Anzahl der Atome in der offenen Kette.
2. Die Natur der Kohlenstoffsubstituenten, die nicht an der Ringbildung teilnehmen.
3. Die räumliche Lage der bei der Ringbildung direkt beteiligten Atome zu einander.

Der erste Punkt ergibt sich aus der Baeyerschen Spannungstheorie und sein Resultat ist: Fünf oder sechs Kohlenstoffatome in einer Kette führen leichter zu einer Ringbildung als eine grössere oder kleinere Anzahl.

Um ein deutliches Beispiel für den zweiten Punkt anzuführen für den Einfluss der nicht an der Ringbildung direkt beteiligten Kohlenstoffsubstituenten, so sei ein Versuch Perkins[2]) erwähnt, dass Tetramethylenmonocarbonsäure

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH\,COOH \end{array}$$

von rauchender Bromwasserstoffsäure nicht angegriffen, während der Ring des Bromtetramethylens

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CHBr. \end{array}$$

[1]) Ber. 35, 2105.
[2]) Trans. 65, 953.

durch rauchende Bromwasserstoffsäure aufgespalten wird; und ähnliche Fälle haben sich bei vielen Untersuchungen ergeben.

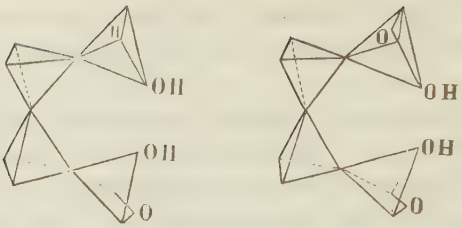
Was den dritten Punkt, die räumliche Lage der an der Ringbildung beteiligten Atome, betrifft, so gehört als ein Beispiel hierher die leichte Bildung des Maleïnsäureanhydrids gegenüber der Fumarsäure. Das Anhydrid der Maleïnsäure entsteht infolge des Umstandes, dass die Hydroxylgruppen der Maleïnsäure im Raume näher liegen als bei der Fumarsäure.

Hier allerdings handelt es sich schon um ein heterocyclisches Ringsystem und es sollen nun im folgenden die Bildung und Stabilität heterocyclischer Systeme auf Grund der Baeyerschen Spannungstheorie betrachtet werden. Allerdings kann hier nur auf solche Ringsysteme, die durch intramoleculare Reaktion entstanden sind, näher eingegangen werden.

Baeyer hat seine Theorie nur für die carbocyclischen Verbindungen aufgestellt und erst die späteren Forscher haben seine Theorie auch auf die heterocyclischen Systeme ausgedehnt und die Erscheinungen, die sich bei den cyclischen Polemethylenverbindungen gezeigt haben und für und gegen die Baeyersche Theorie sprechen, haben sich auch hier bei den heterocyclischen Verbindungen bestätigt.

Wislicenus[1]) stellte wohl zuerst Untersuchungen über die Stabilität der durch intramoleculare Reaktion entstehenden heterocyclischen Verbindungen an. Er hat im besonderen gezeigt, dass die leichte Bildung von γ-Lactonen und von Anhydriden der Bernsteinsäurereihe durch die räumliche Nachbarstellung von γ-Substituenten auf Grund der Le Bel-van t'Hoffschen Hypothese und der Baeyerschen Theorie in folgenden Formeln eine leichte Erklärung findet:

[1]) Über die räumliche Anordnung der Atome.



Die Stabilität von fünf- und sechsgliedrigen heterocyclischen Verbindungen lässt sich also auch hier ebenso wie bei den Penta- und Hexamethylenverbindungen erwarten und ist auch, wie im folgenden gezeigt wird, experimentell bestätigt worden.

Ganz deutlich wird diese Tatsache bewiesen, wenn man beobachtet, wie verschiedenartig die Abspaltung von Wasser durch Erhitzen bei den α-, β-, γ-oxycarbonsäuren vor sich geht.

Die Stabilität des Dreiringes ist auch hier eine äusserst geringe. Die Bildung eines solchen Ringes sollte man zum Beispiel durch intramoleculare Wasserabspaltung aus einer α-Oxycarbonsäure erwarten, gemäss folgender Reaktion:

$$\begin{array}{lll} CH_3 - CH - OH & & CH_3 - CH \\ & -H_2O = & \quad | \quad O \\ COOH & & CO \end{array}$$

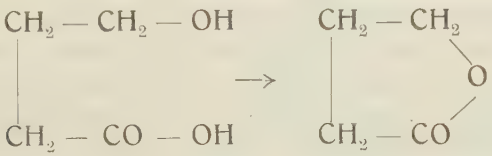
In Wirklichkeit aber entsteht unter Vereinigung von zwei Moleculen und Wasseraustritt eine ringförmige Verbindung von sechs Ringgliedern nach der Gleichung:

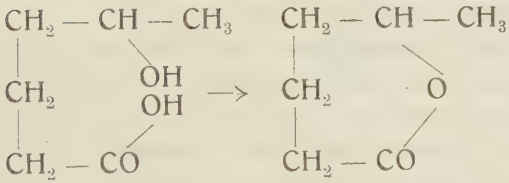
$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - OH\,HO - OC \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad CO \quad OH\,HO \quad HC \quad CH_3 \end{array} \quad -2H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - O - CO \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad CO \quad O \quad CH - CH_3 \end{array}$$

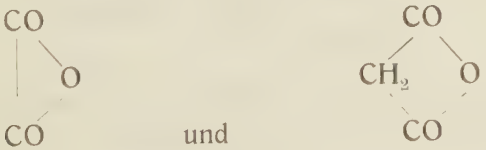
Aus den β-Oxysäuren, aus denen leicht viergliedrige cyclische Verbindungen erhalten werden könnten, wenn eine grosse Tendenz zur Bildung solcher Ringe vorläge, entstehen bei der Wasserabspaltung überhaupt keine cyclischen Systeme, sondern ungesättigte Säuren.

Dagegen verläuft die Bildung von fünf- und sechsgliedrigen Lactomen aus γ- und δ-oxysäuren äusserst leicht nach folgenden Reaktionen:





In Übereinstimmung mit der der Theorie entsprechenden grösseren Stabilität des Fünfringes gegenüber dem Sechsring ist der letztere weniger beständig und nimmt leichter Wasser auf, indem er δ-oxycarbonsäure zurückbildet. Ganz ähnlich gestaltet sich die Lactonbildung bei den homologen Dicarbonsäuren. Auch hier konnte der drei- und viergliedrige Ring nicht erhalten werden, das Oxalsäure- und Malonsäureanhydrid

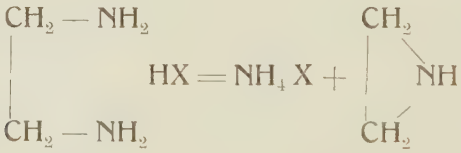


ist nicht bekannt, während bei der Bernsteinsäure und der Glutarsäure die Wasserabspaltung unter Bildung des Fünf- und Sechsringes glatt verläuft:

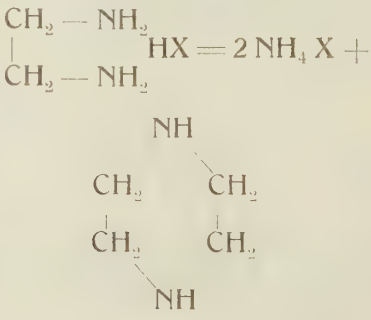
Die Anhydride der höheren homologen Dicarbonsäuren, also Ringsysteme mit sieben, acht und mehr Ringatomen, konnten nur unter Einwirkung energischst wirkender Reagentien erhalten werden.

Analog der leichten Bildung von ringförmigen Lactonen mit fünf und sechs Ringgliedern gegenüber solchen mit mehr oder weniger Gliedern, finden sich ganz ähnliche Vorgänge bei dem intramolecularen Reaktionsverhalten der Diamidoverbindungen. Beim Erhitzen von Salzen von Diamiden geht eine Abspaltung von Ammoniumsalz unter Bildung cyclischer Imïne vor sich.

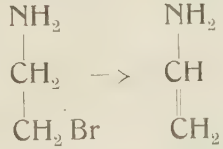
Und zwar entsteht auch hier nicht, wie man vermuten könnte, aus dem Aethylendiamin der Dreiring, sondern es verbinden sich wie bei den Lactonen zwei Molecule und unter Austritt von zwei Moleculen Ammoniumsalz entsteht ein heterocyclischer Sechsring. Aethylendiamin ergibt nicht Aethylenimin:



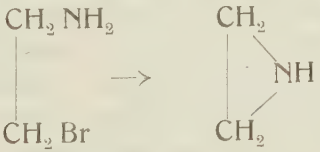
sondern Piperazin:



Allerdings konnte hier ein stabiles dreigliedriges Ringsystem erhalten werden. Denn die von Gabriel[1]) durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Bromäthylamin mittels Kali gewonnene Base, die er als Vinylamin bezeichnete

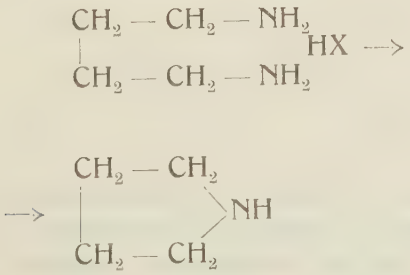


wurde von Howàrd und Marckwald[2]) als sekundäre gesättigte Base, der ein Dreiring zu Grunde liegt, charakterisiert, sodass die Bromwasserstoffabspaltung nach folgender Reaktion vor sich geht:



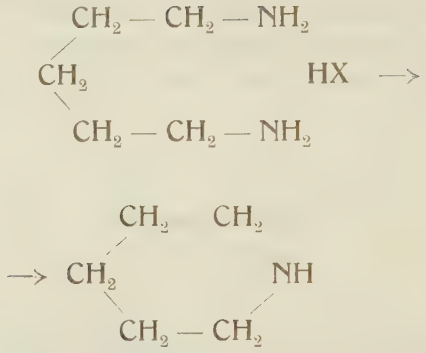
Diese Base war gegen Permanganat beständig.

Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin geben fünf- und sechsgliedrige Ringsysteme, wobei aus ersterem Pyrrolidin



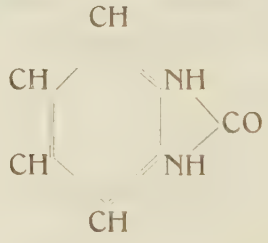
[1]) Ber. 21, 1049, 2664.
[2]) Ber. 32, 2036.

aus letzterem Piperidin



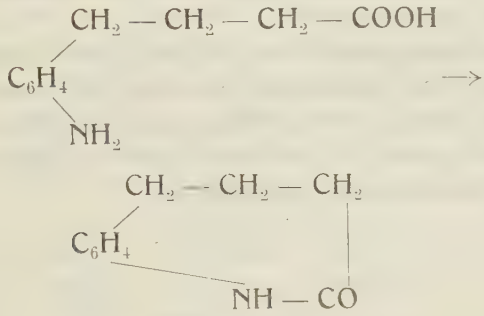
entsteht, Basen, die ja beide auf diese Weise von Ladenburg synthetisch dargestellt wurden.

Es hat jedoch gerade die neueste Forschung über die cyclischen Imïne sehr viel Material beigebracht, das der Spannungstheorie widerspricht und deutlich den wichtigen Einfluss der nicht an der Ringbildung beteiligten Substituenten auf die Stabilität der cyclischen Verbindungen zeigt. Gross ist zum Beispiel der Einfluss der Phenyl- und Alkylgruppe. R. Meyer zeigte die grosse Stabilität dieses dreigliedrigen Ringsystems

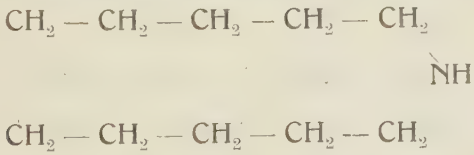


das selbst beim Erhitzen mit conc. Salzsäure keine Aufspaltung erleidet. Und ferner sind von den verschiedensten Forschern cyclische Verbindungen dargestellt worden, die eine sehr hohe Zahl von Ringgliedern besitzen, sodass deren Existenz von der Baeyerschen Spannungstheorie eigentlich überhaupt nicht zugelassen wird.

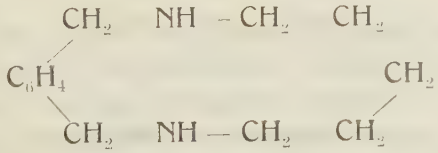
J. v. Braun[1]) hat gezeigt, dass es nicht möglich ist, die Amidophenylbuttersäure aus ihren Salzen zu isolieren, sondern dass dieselbe sofort unter Wasserabspaltung in ihr Lactam übergeht, einem Ringsystem von sieben Ringgliedern



Und die recht bedeutende Festigkeit dieser cyclischen Verbindung zeigt einen Widerspruch zur Theorie in gleicher Weise, wie die von Baeyer aufgestellten Spannungsverhältnisse zehn- und elfgliedrigen cyclischen Iminen die Stabilität absprechen und die Existenz solcher Verbindungen wie das von Phookan und Krafft[2]) dargestellte Dekamethylenimin



und der von Scholtz[3]) gefundene elfgliederige Ring



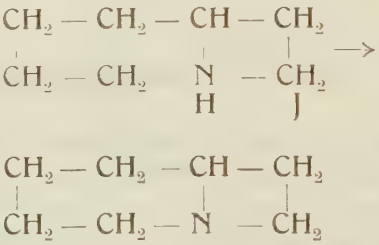
sind nicht mit der Theorie in Einklang zu bringen.

---

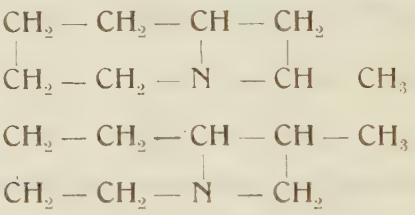
[1]) Ber. 40, 1837.
[2]) Ber. 25, 2252.
[3]) Ber. 31, 1700.

Infolge dieser Ergebnisse ist der auf Grund der Spannungstheorie von Baeyer ausgesprochene Satz, wonach bei aromatischen Amidosäuren nur dann innere Anhydridbildung stattfindet, wenn ein aus fünf oder sechs Gliedern bestehender Ring entstehen kann, nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Ein deutliches Beispiel für den wichtigen Einfluss des Alkyls als Substituent, beweist die Tatsache, dass die Ringschliessung beim Vierring des Conidins, wie Löffler kürzlich gefunden hat, sehr schwer und in ganz geringer Ausbeute vor sich geht:



dass dagegen nach Löffler und Grosse[1]) der Vierring leicht und in etwa 25 % Ausbeute gebildet wird, wenn eine Methylgruppe in 2 oder 3 Stellung substituiert ist:



und

Und zu ähnlichen Resultaten wie die, die sich bisher ergeben haben, führen Betrachtungen, die man bei heterocyclischen Systemen anstellen könnte, die Schwefel, Selen oder andere Elemente als Ringglieder besitzen, die ja aber von geringerer Bedeutung sind.

Die also auch hier bei den heterocyclischen Systemen angestellten experimentellen Untersuchungen

[1]) Ber. 40, 1336.

haben zu fast denselben Ergebnissen geführt, die sich schon bei den carbocyclischen Systemen gezeigt haben. Die Ringgliederzahl resp. die Spannungsverhältnisse haben einen Einfluss auf die Stabilität cyclischer Verbindungen, aber dieser Einfluss ist nicht der allein wichtige Faktor.

Um die vielen experimentell gefundenen Abweichungen von der Baeyerschen Theorie zu erklären, sind nachher von Sachse, Werner und andern Forschern andere Theorien aufgestellt worden, die diese Abweichungen zu begründen suchten. Aber alle diese Theorien vermochten nicht alle bei der Ringbildung und der Beständigkeit der Ringe wichtigen Faktoren zu erklären.

Die Forschung hat ergeben, dass die schon oben erwähnten drei Punkte auf diese Stabilitätsverhältnisse den hauptsächlichsten Einfluss haben:

1. Die Anzahl der Ringglieder.
2. Die räumliche Lage der an der Ringbildung beteiligten Atome.
3. Die Natur der an der Ringbildung nicht direkt beteiligten Substituenten.

Und eine diese Punkte umfassende und erklärende Theorie ist bisher nicht aufgestellt worden.

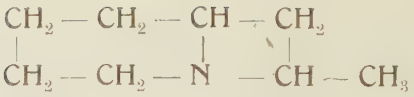
Experimenteller Teil.

Durch die Arbeiten von Lellmann und Löffler in neuester Zeit ist die Konstitution der Coniceïne immer mehr aufgeklärt worden.

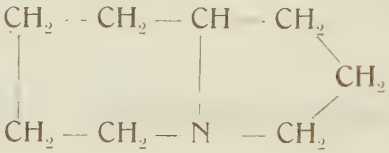
Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Conhydrin, das, wie Ladenburg vermutete, die aktive Form des von ihm zuerst dargestellten α-Pipecolylmethylalkins[1]) sei und dessen Vermutung durch die Arbeiten Löfflers bestätigt wurde, gewann Hofmann zwei Coniceïne, von denen die eine Base tertiär und flüssig, die andere sekundär und fest war; erstere nannte er α-, die andere β-Coniceïn. Nach Hofmann entstand das α-Coniceïn auch, wenn man die Hydroxylgruppe im Conhydrin durch Jod ersetzt und Jodwasserstoff aus dem so gewonnenen Jodconiin abspaltet, und ferner auch, wenn man Bromwasserstoff einem am Stickstoff gebromten Coniin entzieht.

Lellmann bewies jedoch, dass hierbei zwei verschiedene Basen entstehen, die beide nicht mit α-Coniceïn identisch waren. Er bezeichnet die aus Jodconiin durch Abspaltung von Jodwasserstoff gewonnene tertiäre Base als ε-, die aus Bromconiin gewonnene Base, die tertiär, flüssig und optisch aktiv ist, als δ-Coniceïn. Dem ε-Coniceïn kommt, wie Löffler nachgewiesen hat, eine Konstitutionsformel zu, der ein Vierring zu Grunde liegt:

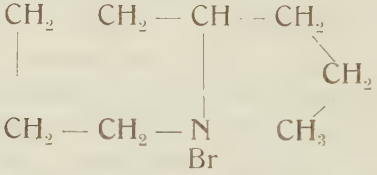
[1]) Anm. 301, 144.



Für die Konstitution des δ-Coniceïns nimmt Lellmann folgende Formel an, die sehr grosse Wahrscheinlichkeit hat, und der ein Fünfring zu Grunde liegt:

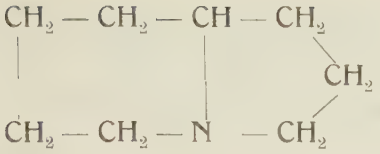


Denn entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem am Stickstoff gebromten Coniin



eine tertiäre gesättigte Base, so kann entweder eine Bindung zwischen N-Atom und γ-C-Atom stattfinden, die aber sehr unwahrscheinlich ist, da ja eine solche Bindung dann auch bei der Abspaltung von Bromwasserstoff bei einem bromierten Piperidin oder Pipecolin eintreten müsste, eine solche aber nie beobachtet wurde, oder es wird Bromwasserstoff mit Hilfe der Seitenkette abgespalten, wodurch ein Fünf-, Vier- oder Dreiring entstehen könnte. Dass sich der Fünfring leichter bilden wird als der Dreiring, ist wegen der geringen Stabilität des letzteren viel wahrscheinlicher; der viergliedrige Ring kann nicht gebildet werden, weil die entstehende Base nicht identisch ist mit dem von Löffler aus Pipecolylmethylalkin dargestellten Basen, die den Vierring aber enthalten.

Die vorliegende Arbeit hat nun den Beweis erbracht, dass die von Lellmann aufgestellte Vermutung, dem δ-Coniceïn liege ein bicyclisches System, bestehend aus einem Sechs- und Fünfring, zu Grunde, richtig ist und dieser Base diese Konstitutionsformel



zukommt.

Um diesen Beweis zu erbringen, wurde eine Base synthetisch dargestellt, der dem Gange der Synthese nach die obige Formel zukommen muss und die Identität dieser Base mit dem δ-Coniceïn bewiesen.

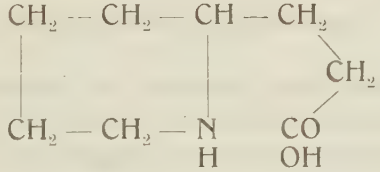
Ich ging nun davon aus, das von Einhorn[1]) zuerst gewonnene Trichlor-α-picolylmethylalkin

$$C_5H_4N - CH_2\,CHOH\,CCl_3$$

durch Kondensation von α-Picolin und Chloral darzustellen. Aus diesem Kondensationsprodukte wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali die von Einhorn und Liebrecht[2]) hergestellte Pyridylacrylsäure

$$C_5H_4N\,CH = CH\,COOH$$

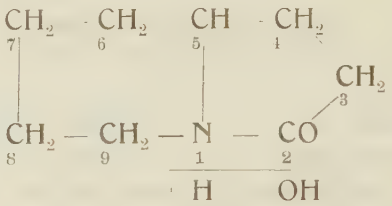
gewonnen und diese vermittels der Ladenburgschen Reduktionsmethode in die bisher unbekannte Piperidylpropionsäure



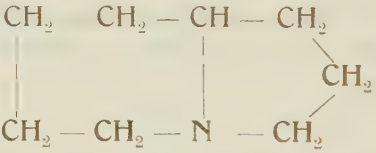
übergeführt. Beim Eindampfen der stark salzsauren alkoholischen Lösung des Reduktionsproduktes hatte sich die Säure verestert und ich erhielt zuerst das salzsaure Salz des Piperidylpropionsäureesters, aus dem aber leicht die Säure selbst gewonnen werden konnte. Gemäss der grossen Tendenz von fünfgliedrigen Ketten sich zu cyclischen Systemen zu schliessen, spaltete auch hier die

[1]) Ann. 265, 208.
[2]) Ann. 265, 222.

Piperidylpropionsäure leicht Wasser ab und ging in ihr inneres Anhydrid resp. Lactim über:



Es sollen in diesem bicyclischen System die Glieder der beiden Ringe in der oben angegebenen Weise nummeriert werden und dieses Lactim, das gleichzeitig einen Piperidin- und einen Pyrrolidonring enthält, den Namen 2-Piperolidon erhalten. Aus diesem 2-Piperolidon erhielt ich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol eine bicyclische Base, die einen Piperidin- und Pyrrolidinring enthält und daher den Namen Piperolidin erhalten soll und der diese Konstitutionsformel



zukommt. Diese Base zeigte in der Tat die grösste Ähnlichkeit mit dem von Lellmann dargestellten ∂-Coniceïn Um nun die Identität des Piperolidins mit der Lellmannschen Base deutlich zu beweisen, hätte ich die Spaltung der Base vornehmen müssen, da ja das Piperolidin inaktiv war und das ∂-Coniceïn nur in der aktiven Form vorlag. Da ich aber das Piperolidin in einer für die Spaltung der Base nicht genügenden Menge besass, ging ich darauf aus, die beiden inaktiven Basen zu vergleichen. Zu diesem Zweck stellte ich nach Ladenburg inaktives Coniin dar, bromierte nach der von Hofmann[1]) angegebenen Methode das Coniin am Stickstoff und erhielt

[1]) Ber. 18, 109.

durch Abspaltung von Bromwasserstoff vermittels conc. Schwefelsäure, ebenso wie Lellmann[1]) es bei der aktiven Base gemacht hatte, reines inaktives α-Coniceïn.

Nun konnte ich die beiden Basen vergleichen, deren Identität im folgenden klar bewiesen wird.

Darstellung des Piperolidins.

Reduktion der Pyridylacrylsäure zur Piperidylpropionsäure.

Die Pyridylacrylsäure wurde nach den Angaben von Einhorn[2]) dargestellt aus dem Pyridyltrichlor-α-oxypropan, das nach einer ebenfalls von Einhorn[3]) entdeckten Methode erhalten wurde. Da ich das Trichlor-α-picolylmethylalkin öfters darzustellen genötigt war, habe ich, um eine bessere Ausbeute zu erhalten, die Einhornsche Methode in einigen Punkten modifiziert.

In grossen Rundkolben wurden 50 ccm α-Picolin und 45 ccm Chloral in 175 ccm Amylacetat gelöst und im Paraffinbade auf 140°–150° etwa 10—12 Stunden erhitzt. Aus der braungefärbten Reaktionsflüssigkeit wurde das unverändert gebliebene Picolin und das Amylacetat durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Die zurückbleibende Reaktionsflüssigkeit wurde salzsauer gemacht, mit Tierkohle einige Stunden gekocht und eingedampft. Es krystallisierten circa 50 gr salzsaures Pyridyltrichlor-α-oxypropan aus. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde das Kondensationsprodukt rein erhalten. Dasselbe wurde in grösseren Mengen dargestellt.

60 gr Kondensationsprodukt wurden auf dem stark siedenden Wasserbade mit alkoholischem Kali (mit 132 gr aus abs. Alkohol umkrystallisiertem Kali und 400 gr abs. Alkohol)

[1]) Ann. 259, 193.
[2]) Ann. 265, 222.
[3]) Ann. 285, 210.

am Rückflusskühler erhitzt, wobei das Kondensationsprodukt in Portionen von 3—4 gr nach und nach zugegeben wurde.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Trockne gedampft, der Rückstand mit 96 % Alkohol ausgekocht, die alkoholische Flüssigkeit durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und eingedampft, wobei das salzsaure Salz der Pyridylacrylsäure auskrystallisiert und nach dem Umkrystallisieren rein erhalten wird. Die Mutterlaugen der öfters dargestellten salzsauren Pyridylacrylsäure enthalten Pyridylmilchsäure, die ebenfalls bei der Reaktion allerdings in bedeutend kleinerer Menge entsteht. Sie wurden aufbewahrt und aus ihnen später die Säure in Freiheit gesetzt. Die freie Pyridylacrylsäure wird erhalten, wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes die berechnete Menge Sodalösung hinzugibt.

Die so hergestellte Pyridylacrylsäure wurde der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Auf etwa 40 gr Natrium wurde die conc. alkoholische Lösung von 10 gr Pyridylacrylsäure hinzugegeben und Alkohol bis zur Lösung des Natriums. Es resultierte eine klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt, salzsauer gemacht und vollständig zur Trockne gedampft wurde. Der trockne Rückstand wurde mit abs. Alkohol extrahiert und die dunkelbraune Lösung durch Kochen mit Tierkohle stark entfärbt. Nach Eindampfen der klaren Lösung hinterblieb ein braunes Öl, das in der Kälte sofort vollständig erstarrte. Um den Körper noch von Resten Chlornatrium zu befreien, wurde er nochmals in abs. Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und wieder eingedampft. Der zurückbleibende feste Körper wurde mit Aceton und wenig Alkohol in der Kälte aufgerührt, wodurch der Farbstoff ganz in Lösung blieb, der Körper aber fast rein zurückblieb, und dann aus Aceton umkrystallisiert. Er krystallisiert in kleinen, weissen, seideweichen Nädelchen, die leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 122°.

Die Ausbeute dieses Salzes betrug 6 gr. Die Analyse des Körpers sowie der andern Salze ergab, dass nicht das salzsaure Salz der Piperidylpropionsäure vorlag, sondern dass beim Eindampfen der alkoholischen salzsauren Lösung der salzsaure Ester der Säure entstanden war

$C_5H_{10}N — CH_2CH_2COOC_2H_5 \cdot HCl$

0,1604 gr Sbst. gaben 0,3182 gr CO_2 und 0,1302 gr H_2O

Ber.: 54,10 % C und 9,08 % H

Gef.: 54,10 % C und 9,10 % H

Chlorbestimmung:

0,2149 gr Sbst. gaben 0,1443 gr AgCl

Ber.: 16,00 % Cl

Gef.: 16,42 % Cl

Das Goldsalz.

Eine conc. wässrige Lösung des salzsauren Esters wurde mit Goldchlorid versetzt. Das Goldsalz fällt als Öl aus, das jedoch sofort erstarrt. Es wird, aus Wasser umkrystallisiert, in gelben Nadeln erhalten, die bei 127°—128° schmelzen:

$C_5H_{10}N \cdot CH_2CH_2COOC_2H_5 \cdot HCl\,AuCl_3$

0,2163 gr Sbst. gaben 0,0816 gr Au

Ber.: 37,60 % Au

Gef.: 37,72 % Au

Das Platinsalz.

Zu der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde alkoholische Platinchloridlösung hinzugefügt und die Lösung im Vacuum eingedampft; es krystallisiert das Platinsalz aus, das nicht ganz glatt bei 127° - 130° schmilzt:

$[C_5H_{10}N — CH_2CH_2COOC_2H_5 \cdot HCl]_2\,PtCl_4$

0,1300 gr Sbst. gaben 0,0330 gr Pt

Ber.: 25,04 % Pt

Gef.: 25,38 % Pt

Aus dem salzsauren Salz des Esters wurde der Ester in Freiheit gesetzt; in einem Scheidetrichter wurde auf conc. Natronlauge eine conc. Lösung des salzsauren Salzes gegossen. Damit der sich als Öl abscheidende Ester nicht verseift wird, wurde vor Zufügen der Lösung des salzsauren Salzes Aether hinzugegeben. Der Ester löste sich in dem Aether. Die ätherische Lösung wurde mit Kalicarbonat getrocknet, der Aether abgedampft und das zurückbleibende Öl im Vacuum destilliert. Der Siedepunkt liegt bei 143°—144° bei 21 mm Druck. Der Ester reagiert basisch. Das spezifische Gewicht $d_4^{15} = 1{,}0214$.

Der Ester wurde dadurch verseift, dass eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure einige Zeit am Rückflusskühler gekocht wurde. Die klare Lösung wurde dann eingedampft und es blieb als Rückstand ein Salz, das mit Aceton aufgerührt, abgesaugt und rein weiss erhalten wurde. Das Salz ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich. Schmelzpunkt 188°. Die Analyse des Salzes zeigt die Verseifung des Esters zur Säure:

$C_5H_{10}N - CH_2CH_2COOH \cdot HCl$

0,1502 gr Sbst. gaben 0,2750 gr CO_2 und 0,1158 gr H_2O

Ber.: 50,07 % C und 8,43 % H

Gef.: 49,93 % C und 8,62 % H

Das Goldsalz.

Durch Zufügen von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Säure entsteht das Goldsalz, das aus der Lösung auskrystallisiert. Es wird nach dem Umkrystallisieren in Wasser in prachtvollen rosettenförmigen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 151°.

$C_5H_{10}N - CH_2CH_2COOH \cdot HCl\,AuCl_3$

0,1614 gr Sbst. gaben 0,0637 gr Au

Ber.: 39,65 %.

Gef.: 39,46 %.

Das Platinsalz.

Beim Zufügen von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes krystallisiert im Vacuum das Platinsalz in grossen Tafeln aus, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt 197°.

$[C_5H_{10}N - CH_2CH_2COOH \cdot HCl]_2PtCl_4$

0,1574 gr Sbst. gaben 0,0424 gr Pt.

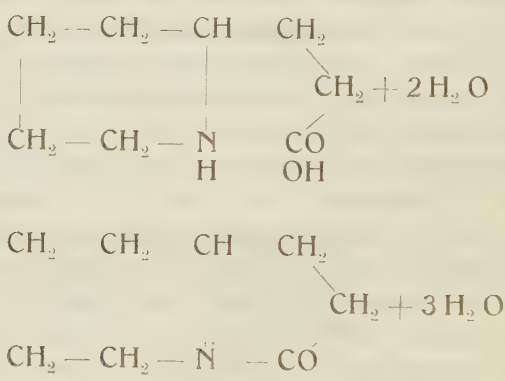
Ber.: 26,92 % Pt.

Gef.: 26,93 % Pt.

Es wurde nun aus dem salzsauren Salz der Piperidylpropionsäure die freie Säure dargestellt. Das salzsaure Salz wurde zu diesem Zweck in Lösung mit feuchtem Silbercarbonat mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwa 30° stehen gelassen, wodurch alles Chlor herausgenommen wurde. Die Lösung wurde filtriert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um eventuell gelöstes Chlorsilber abzuscheiden, das Schwefelsilber, das sich in geringer Menge ausschied, abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, und zuletzt im Vacuum. Es krystallisierte in prachtvoll grossen Tafeln die freie Säure aus. Ich dampfte die Lösung im Vacuum zur Trockne und liess die grossen Krystalle über Nacht im Vacuum stehen; es zeigte sich danach, dass die Krystalle vollständig verwittert waren. Es konnte dies nur durch Entziehung des in dem Körper vorhandenen Krystallwassergehaltes bewirkt worden sein. In Alkohol lösten sich die Krystalle schwer; die verwitterten Krystalle wurden nochmals in Wasser gelöst, die Lösung stark eingedampft und wieder erhielt ich die grossen rechtwinkligen Tafeln. Infolge des Krystallwassergehaltes war der Schmelzpunkt sehr unglatt; der Körper fängt bei 70° an zusammenzusintern und schmilzt bei 105°. Es wurde versucht, eine Wassergehaltsbestimmung zu machen; jedoch zeigte es sich, dass das Gewicht des Körpers beim Stehen im Trockenschrank bei 100° oder im Vacuum ständig abnahm, während der Schmelzpunkt schliesslich vollständig constant 147°—148° war, eine Tatsache, die dem Umstand zuzu-

schreiben ist, dass der Körper sublimiert. Der Krystallwassergehalt konnte daher nicht bestimmt werden.

Es war nun die Möglichkeit vorhanden, dass die freie Piperidylpropionsäure beim Eindampfen ihrer Lösung auf dem Wasserbad, also bei der Temperatur von 100°, nicht beständig war und sofort in ihr Lactim, d. h. in das 2-Piperolidon übergegangen war, wie es wirklich bei der Piperidylmilchsäure, wie im folgenden gezeigt werden wird, der Fall ist, und es war daher nicht sicher, ob der vorliegende Körper Säure oder Lactim war. Die Analyse der nicht im Trockenschrank getrockneten Krystalle stimmte auf die Piperidylpropionsäure mit 2 Mol. H_2O oder natürlich auf das 2-Piperolidon mit 3 Mol. H_2O.



Analyse vor dem Trocknen im Trockenschrank:
0,1320 gr Sbst. gaben 0,2408 gr CO_2 und 0,1188 gr H_2O
Ber.: 49,68 % C und 9,93 % H.
Gef.: 49,76 % C und 10,07 % H.

Dagegen musste die Analyse des vom Wasser befreiten, getrockneten Körpers ergeben, ob die Säure oder das Lactim vorlag. Allerdings hatte sich beim Trocknen im Trockenschrank der Körper leicht gebräunt und ein etwas Zuvielfinden von Kohlenstoff rührt von dieser geringen Zersetzung her, aber die Analyse zeigt deutlich, dass die freie Säure und nicht das Lactim vorliegt.

Analyse nach dem Trocknen im Trockenschrank:
0,1086 gr Sbst. gaben 0,2456 gr CO_2 und 0,0954 gr H_2O
Ber.: 61,06 % C und 9,63 % H.
Gef.: 61,68 % C und 9,83 % H.

Dagegen müsste der Kohlenstoffgehalt, auf das 2-Piperolidon berechnet, 68,9 % C betragen.

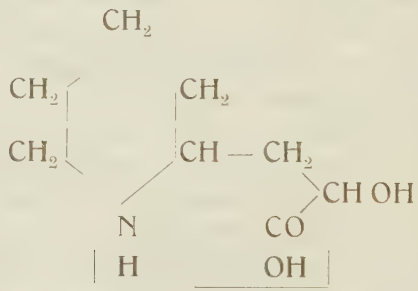
Reduktion der Pyridylmilchsäure.

Wie schon oben gesagt wurde, entsteht bei der Verseifung des Pyridyltrichlor-*α*-oxypropans mit alkoholischem Kali neben der Pyridylacrylsäure auch in geringer Menge Pyridylmilchsäure. Da die Pyridylacrylsäure in grösseren Mengen dargestellt wurde, so wurden die Mutterlaugen, in denen die Milchsäure immer blieb, gesammelt und aus ihnen auf dem von Einhorn[1]) angegebenen Wege die Säure isoliert. Zu diesem Zwecke wurden die dickflüssigen Mutterlaugen in Ammoniak gelöst und mit ammonikalischer Kupferlösung das Kupfersalz der Pyridylmilchsäure ausgefällt. Zerlegt man das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff, filtriert vom Schwefelkupfer ab und dampft das Filtrat ein, so hinterbleibt ein Syrup, der allmählich besonders beim Übergiessen mit Alkohol und Aether zu Krystallen erstarrt, die die freie Pyridylmilchsäure darstellen. Aus absolutem Alkohol wird die Säure umkrystallisiert.

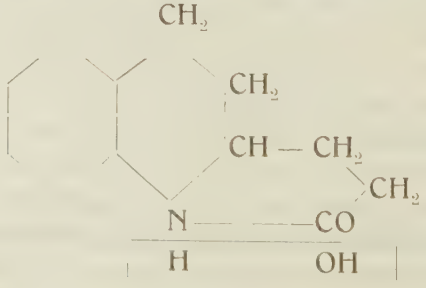
Die so dargestellte Pyridylmilchsäure wurde nun ebenfalls der Ladenburgschen Reduktion unterworfen. Die hellgelb gefärbte reduzierte Flüssigkeit wurde verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne gedampft; das Salz, das als Rückstand blieb, wurde mit absolutem Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung eingedampft, wobei ein braunes Öl als Rückstand blieb, das das salzsaure Salz der reduzierten Säure darstellte, aber nicht fest erhalten werden konnte. Um nun die freie reduzierte Säure zu erhalten, wurde dieses braune Öl einige Stunden

[1]) Ann. 265, 223.

mit Silberoxyd digeriert, wobei das Silber alles Chlor herausnahm. Die Reaktionsflüssigkeit reagierte stark alkalisch. Um zu verhüten, dass beim Eindampfen des Filtrats die eventuell flüchtige Säure resp. Base in die Luft ginge, wurde längere Zeit Wasserdampf durchgeleitet; es stellte sich jedoch heraus, dass nichts mit Wasserdampf übergegangen war. Dagegen zeigte nach dem Durchleiten des Wasserdampfs die vorher stark alkalische Reaktionsflüssigkeit jetzt fast neutrale Reaktion. Und es lag daher die Vermutung nahe, dass durch die höhere Temperatur die entstandene Säure Wasser abgespalten hat und in das neutral reagierende Lactim übergegangen war:



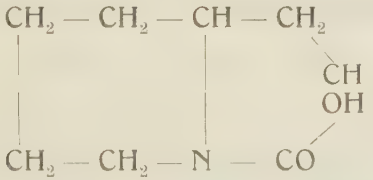
ein Vorgang, der in analoger Weise von Koenigs[1]) bei der Tetrahydrochinolylpropionsäure beobachtet worden ist, indem dieselbe in wässriger Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, vollständig in ihr Lactim übergeht:



[1]) Ber. 33, 218.

Nun wurde die klare Lösung eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und die braune alkoholische Lösung wieder eingedampft. Aus dem zurückbleibenden braunen Öl krystallisierten Krystalle aus, die stark abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert rein vom Schmelzpunkt 129°—130° erhalten wurden.

Das reine Öl, das von den Krystallen abgesaugt worden war, wurde, um es von den Verunreinigungen zu trennen, im Vacuum destilliert, sott bei 18 mm Druck bei 183° -184° und die überdestillierte dicke Flüssigkeit erstarrte vollständig zu Krystallen. Diese wurden nochmals unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei wiederum die kleinen Krystalle erhalten wurden. Siedepunkt 304°—305°. Diese wurden aus Aceton nochmals umkrystallisiert und in schönen durchsichtigen Krystallen erhalten vom gleichen Schmelzpunkt 129°, wie die obigen, die vor dem Destillieren bald aus dem braunen Öl auskrystallisiert waren. Die Analyse dieses Körpers ergab, dass die durch die Reduktion entstandene Piperidylmilchsäure Wasser abgespalten und sich in das Lactim umgewandelt hatte. Der vorliegende Körper ist somit ein 3-Oxy-2-Piperolidon:



0,1110 gr Sbst. gaben 0,2520 gr CO_2 und 0,0838 gr H_2O

Ber.: 61,85 % C und 8,46 % H.

Gef.: 61,92 % C und 8,44 % H.

während die freie Piperidylmilchsäure 55,4 % C verlangt.

Bei dem Versuch, Salze von dem Lactim darzustellen, wurden schön krystallisierende Gold- und Platinsalze erhalten, die sich durch eine sehr grosse Löslichkeit in Wasser, Alkohol und andern Lösungsmitteln kennzeichnen.

Das Goldsalz.

Beim Zufügen von Goldchlorid zur salzsauren Lösung des Lactims krystallisiert im Vacuum in kleinen Nädelchen ein Goldsalz vom Schmelzpunkt 89° -90° aus.

$C_5 H_{13} NO_2 \cdot HCl\ Au\ Cl_3$

0,1612 gr Sbst. gaben 0,0641 gr Au

Ber.: 39,82 % Au.

Gef.: 39,76 % Au.

Das Platinsalz.

Man erhält dieses ebenfalls beim starken Eindampfen der Lösung im Vacuum. Schmelzpunkt 92° 94°:

$[C_5 H_{13} NO_2 \cdot HCl]\ Pt\ Cl_4$

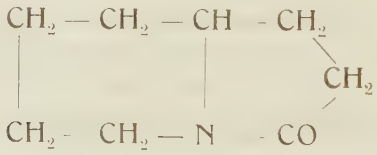
0,1205 gr Sbst. gaben 0,0330 gr Pt.

Ber.: 27,06 % Pt.

Gef.: 27,38 % Pt.

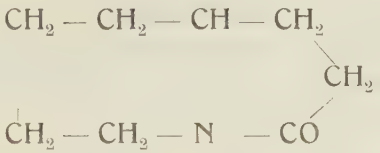
Um weitere Versuche mit diesem 3-Oxy-2-Piperolidon anzustellen, war die mir zur Verfügung stehende Menge zu gering.

Darstellung des 2-Piperolidons.



Die oben erhaltene Piperidylpropionsäure wurde im Vacuum aus einem kleinen Destillierkolben im Metallbad destilliert. Als das Metallbad die Temperatur 200° erreichte, zeigten sich im Destillierkolben deutlich Wassernebel und zugleich fing die Flüssigkeit zu sieden an und es ging ein farbloses ziemlich leichtflüssiges Öl über. Trotz der Aussentemperatur von 200° 220° war der Siedepunkt der überdestillierenden Flüssigkeit konstant bei 12 mm Druck bei 126°—127°. Auch unter gewöhnlichem Druck liess sich der Körper destillieren; der Siede-

punkt liegt bei 263° -264°. Allerdings konnte das 2-Piperolidon, das, wie die Analyse ergab, entstanden war, nicht wie oben bei dem 3-Oxy-2-Piperolidon fest erhalten. Dieses hier vorliegende Lactim ist leichtflüssig, in Wasser leicht löslich, fällt mit Natronlauge wieder aus und reagiert neutral. Sein spezifisches Gewicht ist $d\,\frac{15}{4} = 1{,}0715$:



0,1617 gr Sbst. gaben 0,4062 gr CO_2 und 0,1406 gr H_2O
Ber.: 68,97 % C und 9,43 % H.
Gef.: 68,51 % C und 9,73 % H.

Infolge einer geringen Spur Feuchtigkeit, die durch die sich abspaltenden Wassernebel entstanden war, wurde der Kohlenstoffgehalt eine Kleinigkeit zu niedrig, der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden.

Es gelang, ebenso wie beim Lactim der Piperidylmilchsäure, auch hier von dem 2-Piperolidon Salze zu erhalten.

Das salzsaure Salz.

Das mit Salzsäure angesäuerte Piperolidon gab beim Eindampfen im Vacuum ein schön krystallisierendes salzsaures Salz, das aber an der Luft sofort zerfliesst.

Das Platinsalz.

Beim langsamen Verdunsten gab die mit Platinchlorid versetzte salzsaure Lösung des Lactims ein in grossen sechseckigen Tafeln krystallisierendes Platinsalz. Der Schmelzpunkt des Salzes war nicht glatt. Bei 85° zeigten sich Tröpfchen; bei 138° schmolz das Salz. Das unglatte Schmelzen hatte seine Ursache im Krystallwassergehalt

des Salzes. Die Analyse stimmt auf das Salz mit 2 Mol. H_2O:

$$[C_5H_{13}NO \cdot HCl]_2 PtCl_4 + 2H_2O$$

0,1311 gr Sbst. gaben 0,0352 gr Pt.

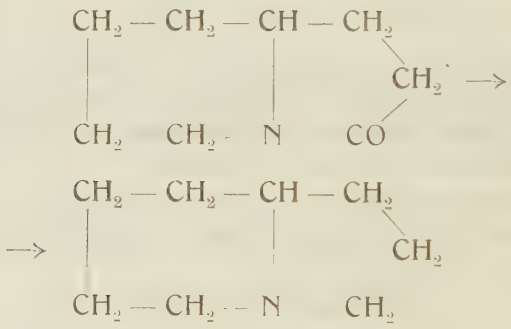
Ber.: 26,91 % Pt.

Gef.: 26,85 % Pt.

Das Goldsalz.

Beim Zufügen von Goldchlorid zur salzsauren Lösung des Piperolidons fiel das Goldsalz ölig aus und konnte nicht fest erhalten werden.

Reduktion des 2-Piperolidons zum Piperolidin.



Bei dem Versuch, die CO-Gruppe des Piperolidons mit Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren zur CH_2-Gruppe zu reduzieren, um zu dem Piperolidin zu gelangen, zeigte es sich, dass das nur in sehr geringer Menge entstandene Reduktionsprodukt eine jodhaltige Verbindung war, die infolge der schlechten Ausbeute nicht näher untersucht werden konnte.

Es wurde daher versucht, das Piperolidon vermittels der Ladenburgschen Reduktionsmethode zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurden 5 gr Piperolidon in conc. alkoholischer Lösung zu 30 gr Natrium hinzugebracht. Nach beendigter Reduktion wurde die reduzierte klare Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestilliert

und es zeigte sich, dass der überdestillierende Alkohol stark basisch reagierte. Zugleich war ein deutlich coniceïnartiger Geruch wahrnehmbar. Durch die zurückbleibende Flüssigkeit wurde kurze Zeit noch Wasserdampf geleitet. Sowohl das alkoholische wie das Wasserdampfdestillat wurden salzsauer gemacht und eingedampft, wodurch ein bräunliches salzsaures Salz in bei weitem grösserer Menge bei dem alkoholischen Destillat zurückblieb. Die salzsauren Salze wurden zusammen vermittels conc. Natronlauge zerlegt und es schied sich sofort die freie Base ab. Zur Reinigung der Base wurde diese mit Wasserdampf destilliert, in Aether gelöst und nun fiel bei Zusatz von Pikrinsäure zu der ätherischen Lösung der Base ein schön krystallisierendes Pikrat aus, das bei 225° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde das Pikrat in langen Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 226°. Es gleicht in seinem Aussehen vollständig den Pikraten der Coniceïne.

$$C_8 H_{15} N \cdot C_6 H_2 (OH) (NO_2)_3$$

0,1010 gr Sbst. gaben 0,1738 gr CO_2 und 0,0478 gr H_2O

Ber.: 47,41 % C und 5,13 % H.

Gef.: 46,93 % C und 5,29 % H.

Das Pikrat wurde durch Salzsäure zerlegt, die Pikrinsäure durch Ausschütteln mit Aether entfernt, aus der Lösung des salzsauren Salzes die Base durch Natron abgeschieden, im Wasserdampfstrom nochmals überdestilliert und getrocknet.

Die Base, die vollkommen beständig gegen Permanganat war, hatte einen Siedepunkt von 161°. Ihr spezifisches Gewicht ist $d\frac{15}{4} = 0{,}904$.

Das salzsaure Salz.

Beim Eindampfen der Lösung des salzsauren Salzes bleibt dieses schön krystallisierend zurück und zeigt an warmen, trockenen Orten eine ziemliche Beständigkeit, während es an feuchter Luft zerfliesst.

Das Goldsalz.

Beim Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes fällt das Goldsalz in Flocken aus; aus Wasser umkrystallisiert erhält man es in derben kleinen Nadeln. Schmelzpunkt 192°; bei 189° fängt es bereits an zusammenzusintern.

$C_8 H_{15} N \cdot HCl \cdot Au Cl_3$

0,1374 gr Sbst. gaben 0,0583 gr Au

Ber.: 42,39 % Au.
Gef.: 42,43 % Au.

Das Platinsalz.

Beim Eindampfen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung des salzsauren Salzes erhält man das Platinsalz in schönen Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 213°, das Salz fängt bei 208° zu verkohlen an und schäumt beim Schmelzen auf.

$[C_8 H_{15} N \cdot HCl]_2 Pt Cl_4$

0,1276 gr Sbst. gaben 0,0375 gr Pt.

Ber.: 29,51 % Pt.
Gef.: 29,39 % Pt.

Das Quecksilbersalz.

Beim Zusatz von Sublimat zur Lösung des salzsauren Salzes fällt das Quecksilbersalz in kleinen Kryställchen aus, die bei 235°–238° schmelzen.

Das Platinsalz des Chloräthylats der Base.

Fügt man zu der absolut ätherischen Lösung der Base etwas Jodäthyl, so fällt das Jodäthylat der Base nach einiger Zeit aus; da dasselbe jedoch etwas gebräunt und daher nicht direkt zu analysieren war, wurde die wässrige Lösung des Jodäthylats mit Chlorsilber digeriert, wobei das Chloräthylat entsteht, und hiervon durch Zufügen von Platinchlorid das Platinsalz dargestellt. Das Salz

krystallisiert in kleinen warzenförmigen Krystallen beim Eindampfen der Lösung im Vacuum aus; es ist schwer löslich in Wasser und Alkokol. Schmelzpunkt 229°—230°; bei 218° fängt es sich zu zersetzen an. Die Analyse zeigt, dass sich ein Mol. Jodäthyl angelagert hatte, wodurch die tertiäre Natur der Base bewiesen war.

$[C_8H_{15}N \cdot C_2H_5Cl]_2PtCl_4$

0,0741 gr Sbst. gaben 0,0201 gr Pt.

Ber.: 27,21 % Pt.
Gef.: 27,12 % Pt.

Das Piperolidin zeigte seinem Charakter, durch seine Salze und sonstigen Eigenschaften die grösste Ähnlichkeit mit dem von Lellmann aus Bromconiin und Abspaltung von Bromwasserstoff in schwefelsaurer Lösung dargestellten δ-Coniceïn. Das hier dargestellte Piperolidin ist natürlich inaktiv und daher nicht direkt zum Nachweis seiner Identität mit dem von Lellmann dargestellten aktiven δ-Coniceïn geegnet. Da ich aber nicht genügend Material hatte, das Piperolidin zu spalten und so die beiden aktiven Basen zu vergleichen, habe ich auf dem von Lellmann[1]) angegebenen Wege das inactive δ-Coniceïn im folgenden dargestellt.

Darstellung des inaktiven δ-Coniceïns

Darstellung des inaktiven Coniins.

Nach der Vorschrift von Ladenburg[2]) wurde das α-Picolylmethylalkin dargestellt, indem α-Picolin und Acetaldehyd, durch Wasser verdünnt, im Autoclaven 10 12 Std. kondensiert wurden. Das Picolylmethylalkin wurde dann mit der ungefähr vierfachen Menge conc. Salzsäure in Bombenröhren auf 175° 180° circa 7 Std. lang erhitzt.

[1]) Ann. 259, 193.
[2]) Ann. 301, 144.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, in einer starken Kältemischung durch conc. Pottaschelösung alkalisch gemacht und mehrere Mal mit Aether ausgeschüttelt, wodurch das entstandene Allylpyridin in den Aether ging. Die aetherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Aus 140 gr Alkin erhielt ich 95 gr Allylpyridin. Das Allylpyridin, das durch Verunreinigung von Chlorbase noch stark chlorhaltig war, wurde nun mit Natrium und Alkohol reduziert; die reduzierte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert, wobei die reduzierte Base mit überging; es wurde durch die zurückbleibende Flüssigkeit noch kurze Zeit Wasserdampf geleitet, der abdestillierte Alkohol mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung des so entstandenen salzsauren Salzes vollständig zur Trockne gedampft; auch aus dem Wasserdampfdestillat wurde noch salzsaures Salz gewonnen. Das Salz wurde aus Aceton umkrystallisiert, Schmelzpunkt 208°, und die Base vermittels conc. Natronlauge abgeschieden und mit Kali getrocknet. Beim Prüfen der Base auf doppelte Bindung durch Permanganat wurde dieses deutlich entfärbt und die hierin noch befindliche ungesättigte Base musste daher noch reduziert werden. Zu diesem Zweck wurden die aus 90 gr Allylpyridin reduzierten 60 gr Base mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure in Bombenröhren eingeschlossen und diese in der Wasserbombe etwa 20 Std. erhitzt. Um zu sehen, ob wirklich eine Anlagerung von Jodwasserstoff stattgefunden hat, wurde ein kleiner Teil des Inhalts einer Bombenröhre unter starker Kühlung mit conc. Kalicarbonatlösung versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die mit Pottasche getrocknete Lösung zeigte in der Tat eine deutliche Jodreaktion sowohl mit Silber als auch durch Grünfärbung der Flamme mit Kupfer. Der Hauptinhalt der Röhren wurde mit Zink und Salzsäure in der Kälte etwa 30 Std. lang reduziert, die Flüssigkeit stark alkalisch gemacht, mit Wasserdampf die reduzierte Base überdestilliert, durch Kali im Destillat abgeschieden und

mit Kali getrocknet. Das nun entstandene Coniin entfärbte Kaliumpermanganat nicht mehr.

Das salzsaure Salz.

Von diesem reinen inaktiven Coniin wurde das salzsaure Salz nochmals dargestellt. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 213°.

Das Platinsalz.

Im Vacuum wurde das Platinsalz in prachtvollen kleinen Nadeln erhalten, die bei 158° nicht ganz glatt schmelzen; es wurde aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert. In Schwefelsäure von 100° getaucht, sickert das Salz fast ganz zusammen, ein Zeichen, dass es mit Krystallwasser krystallisiert und die Wasserbestimmung ergab den Gehalt von 1 Mol. H_2O.

$$[C_8 H_{17} N \cdot HCl]_2 Pt Cl_4 + H_2O$$

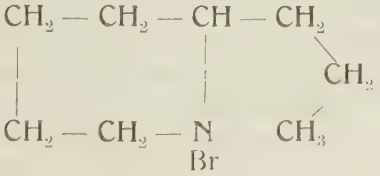
Beim Trocknen bei 90° und im Vacuum verloren:

0,0873 gr Sbst. 0,0021 gr H_2O.

Ber.: 2,64 % H_2O.
Gef.: 2,4 % H_2O.

Darstellung des δ-Coniceïns.

Das oben rein erhaltene Coniin wurde nach der Vorschrift von Hofmann[1]) bromiert, wobei Bromconiin



entsteht.

In einen Schütteltrichter, in dem sich 5,4 gr Coniin befinden, wird eine stark gekühlte Lösung von 2,2 ccm

[1]) Ber. 18, 109.

Brom in einer 5 %igen Natronlauge (4 gr NaOH in 80 ccm H_2O) hinzugefügt und in einer Kältemischung von -16° geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Bromconiin als schweres, hellgelbes Öl unten ab, und aus diesem wurde nun das δ-Coniceïn durch Abpsaltung von Bromwasserstoff vermittels conc. Schwefelsäure dargestellt.

Bei früheren Versuchen, bei denen das inaktive Coniin genau auf die gleiche Weise dargestellt, aber nicht mit Jodwasserstoff und Zinkstaub reduziert worden war, zersetzte sich das gebildete Bromconiin stets in kürzester Zeit unter heftiger Explosion; wahrscheinlich hatte sich infolge des geringen Gehaltes an ungesättigter Verbindung Brom angelagert und ein Dibromid gebildet, das als solches nicht beständig war. Das hier erhaltene Bromconiin zersetzte sich nie.

Es wurde daher zur Abspaltung des Bromwasserstoffs das gelbe Öl aus dem Scheidetrichter tropfenweise in einen kleinen Kolben mit conc. Schwefelsäure zugelassen und die schwefelsaure Lösung mehrere Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt, wobei der Bromwasserstoff sichtbar entweicht. Die dann dunkelbraun gefärbte Lösung wurde nach dem Erkalten in einem Becherglas auf Eis gegossen, mit Wasser nachher verdünnt, unter starker Kühlung mit conc. Natronlauge alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrome die Base übergetrieben. Das entstandene inaktive δ-Coniceïn wurde im Destillat durch Kali abgeschieden und durch Ausschütteln mit Aether in diesem gelöst, aus der ätherischen Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure das Pikrat des δ-Coniceïns ausgefällt, abgesaugt und aus Aceton unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 226°. Aus 25 gr Coniin wurden 40 gr δ-Coniceïn-Pikrat erhalten.

Stickstoffbestimmung:

$$C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$$

0,1648 gr. Sbst. gaben 24,0 ccm, bei 24° C., 753 mm.

Ber.: 16,0 % N.

Gef.: 16,23 % N.

Das Pikrat wurde mit Salzsäure zerlegt und die Base daraus in Freiheit gesetzt. Der Siedepunkt der Base lag konstant bei $161\frac{1}{2}^0$ bei 750,5 mm Barometerstand. Das spezifische Gewicht ist bei 15° $d\,\frac{15}{4} = 0{,}9012$. Zum Vergleich mit dem von Lellmann dargestellten aktiven δ-Coniceïn, der bei 23° das spezifische Gewicht $d\,\frac{23}{4} = 0{,}897$ angibt, wurde es auch bei dieser Temperatur bestimmt und fast gleich wie er fand ich ein spezifisches Gewicht $d\,\frac{23}{4} = 0{,}8962$.

$C_8 H_{15} N$

0,0986 gr Sbst. gaben 0,2774 gr CO_2 und 0,1098 gr H_2O

Ber.: 76,80 % C und 12,00 % H.
Gef.: 76,73 % C und 12,46 % H.

Das salzsaure Salz.

Gegenüber den salzsauren Salzen der andern Coniceïne scheint dieses Salz beständiger zu sein, da es sich an trocknen Orten längere Zeit hält; an feuchter Luft zerfliesst es.

Das Goldsalz.

Beim Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes fällt das Goldsalz sofort aus; aus Wasser umkrystallisiert wird es in derben Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt des Salzes ist nicht sehr glatt; es fängt bei 192° zu schmelzen an und schmilzt bis 197°.

$C_8 H_{15} N \cdot HCl\,Au\,Cl_3$

0,1675 gr Sbst. gaben 0,0711 gr Au.

Ber.: 42,39 % Au.
Gef.: 42,44 % Au.

Das Platinsalz.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich auf Zugabe von Platinchlorid das Platinsalz aus, das aus absolutem Alkohol unter Zusatz von ganz wenig Wasser

umkrystallisiert, in schönen Nadeln erhalten wird. Auch das Platinsalz zeigt keinen genauen Schmelzpunkt; das Salz fängt bei 208° sich zu zersetzen an und schmilzt bei 214° unter Aufschäumen.

$[C_8 H_{15} N \cdot HCl]_2 Pt Cl_4$

0,1079 gr Sbst. gaben 0,0320 gr Pt.

Ber.: 29,52 % Pt.

Gef.: 29,65 % Pt.

Das Quecksilbersalz.

In Wasser ist das Quecksilbersalz schwer löslich; es fällt in kleinen Krystallen aus, die bei 237° schmelzen.

Das Platinsalz des Chloräthylats der Base.

Um die tertiäre Natur der Base nachzuweisen, wurde das Jodäthylat dargestellt, indem zu der trocknen ätherischen Lösung der Base Jodäthyl zugegeben wurde. Das Jodäthylat, das nach einiger Zeit ausfiel, wurde vermittels Chlorsilber in das Chloräthylat übergeführt und hiervon durch Zugeben von Platinchlorid das Platinsalz dargestellt. Das Salz krystallisiert in kleinen körnigen Krystallen, die schwer löslich in Wasser und Alkohol sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 229°; bei 220° fängt das Salz sich zu zersetzen an.

$[C_8 H_{15} N \cdot C_2 H_5 Cl]_2 Pt Cl_4$

0,0695 gr Sbst. gaben 0,0189 gr Pt.

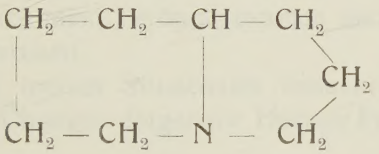
Ber.: 27,22 % Pt.

Gef.: 27,19 % Pt.

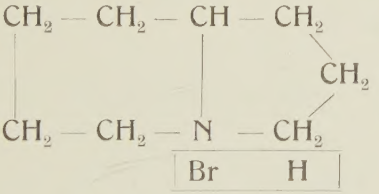
Wenn man nun das von mir gewonnene Piperolidin und das inaktive δ-Coniceïn vergleicht, so ist die Identität der beiden Basen klar bewiesen. Die im folgenden aufgestellte Tabelle soll diese Identität genauer veranschaulichen:

		Piperolidin	∂-Coniceïn
Siedepunkt		161°	$161\frac{1}{2}$°
spec. Gew. d $\frac{15}{4}$		0,904	0,9012
Schmelzpunkt des	Pikrats	226°	226°
	Goldsalzes	192°	192°–197°
	Platinsalzes	213°	214°
	Quecksilbers	234°—237°	237°
	Platinsalzes des Chloräthylats	229°—230°	229°—230°
		Vollkommen beständig gegen Permanganat tertiär.	Vollkommen beständig gegen Permanganat tertiär.

Dass dem Piperolidin wirklich diese Konstitution



zukommt, hat der Gang der Synthese klar gezeigt, die obige Tabelle beweist deutlich die Identität dieser Base mit dem ∂-Coniceïn und es muss daher die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Bromconiin vermittels conc. Schwefelsäure in dieser Weise vor sich gehen:



dass also ein fünfgliedriger Ring gebildet wird und das ∂-Coniceïn muss die von Lellmann angenommene Konstitution in der Tat besitzen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Kaim, wurde am 10. Oktober 1884 als Sohn des Kaufmanns Robert Kaim in Breslau geboren. Meine Schulbildung erhielt ich am Johannes-Gymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Das Sommer-Semester 1903 studierte ich in Freiburg i. B. und seit Michaelis 1903 an der Universität Breslau. Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie. Am 8. Juni 1905 bestand ich mein Verbandsexamen und am 22. Januar 1908 das Rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Freudenthal, Herz, Himstedt, Hintze, Ladenburg, Landsberg, Löffler, Lummer, Sachs, Sackur, Willgerodt.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.